

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151751

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 35/34
H01L 35/16
H01L 35/32
// B22F 3/24

(21)Application number : 2000-342781

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 10.11.2000

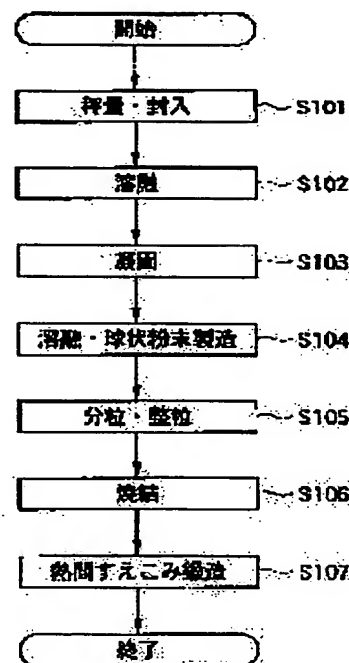
(72)Inventor : KAJIWARA TAKESHI
TOMITA KENICHI

(54) METHOD OF MANUFACTURING THERMOELECTRIC ELEMENT AND THERMOELECTRIC MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing thermoelectric element by which the temperature characteristic of the performance index of a thermoelectric element can be changed by changing the manufacturing conditions of the element.

SOLUTION: In the manufacturing process of the thermoelectric element, an ingot is manufactured by preparing a raw material containing a carrier concentration adjusting substance in a prescribed mixing ratio and by heat-melting and solidifying the material, and then, the ingot is pulverized and the obtained powder is subjected to pressurization or press-sintering and hot plastic deformation. In the process, at least either the mixing ratio of the carrier concentration adjusting substance or the temperature of the hot plastic deformation is changed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-151751
(P2002-151751A)

(43)公開日 平成14年5月24日(2002.5.24)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト [*] (参考) |
|--------------------------|------|---------------|------------------------|
| H 0 1 L 35/34 | | H 0 1 L 35/34 | 4 K 0 1 8 |
| 35/16 | | 35/16 | |
| 35/32 | | 35/32 | A |
| // B 2 2 F 3/24 | | B 2 2 F 3/24 | F |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-342781(P2000-342781)

(22)出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)

(71)出願人 000001236

株式会社小松製作所
東京都港区赤坂二丁目3番6号

(72)発明者 梶原 健

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(72)発明者 富田 健一

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(74)代理人 100110777

弁理士 宇都宮 正明 (外2名)

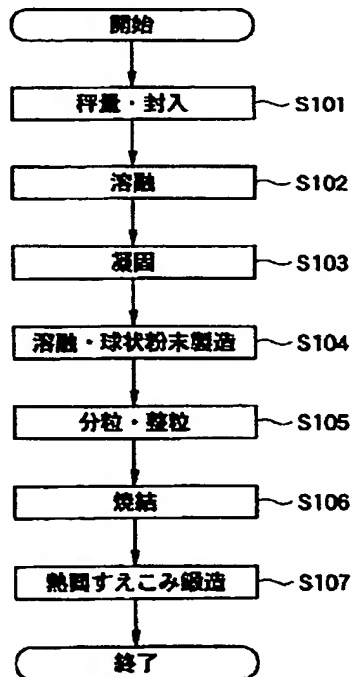
Fターム(参考) 4K018 AA40 BA20 BB01 EA02 EA46
FA09 KA32

(54)【発明の名称】 熱電素子の製造方法及び熱電モジュール

(57)【要約】

【課題】 製造時における条件を変えることにより、熱電素子の性能指数の温度特性を変えることができる熱電素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 キャリア濃度を調整する物質を所定の割合で含む原材料を混合及び加熱熔融し、凝固させてインゴットを作製した後、該インゴットを粉末化し、作製した粉末を加圧又は加圧焼結して、さらに熱間で塑性変形加工する製造工程において、キャリア濃度を調整する物質の割合、又は、熱間塑性加工を行う温度の内少なくとも一方を変化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア濃度を調整する物質を所定の割合で含む原材料を混合し、加熱溶融する工程（a）と、前記加熱溶融した原材料を凝固させ、インゴットを作製する工程（b）と、前記インゴットを粉砕した後に、又は前記インゴットを溶融した溶湯を飛散又は噴霧することにより微少球状化した後に、整粒して粉末を作製する工程（c）と、前記粉末を加圧又は加圧焼結して、圧粉体又は焼結体を作製する工程（d）と、前記圧粉体又は焼結体を、結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように350℃～550℃の熱間で塑性変形加工する工程（e）と、を具備する熱電素子の製造方法。

【請求項2】 工程（a）におけるキャリア濃度を調整する物質の割合と、工程（e）における加工温度との内の少なくとも一方を変化させることにより、温度特性の異なる複数の熱電素子を製造することを特徴とする請求項1記載の熱電素子の製造方法。

【請求項3】 塑性変形加工した熱電材料の歪を取るために、300℃～400℃で24時間以下の熱処理をする工程（f）をさらに具備するか否かにより、温度特性の異なる複数の熱電素子を製造することを特徴とする請求項1記載の熱電素子の製造方法。

【請求項4】 請求項2又は3記載の製造方法により製造した第1群の熱電素子と、請求項2又は3記載の製造方法により製造し、前記第1群の熱電素子とは異なる温度特性を有する第2群の熱電素子と、を絶縁基板を介して積層することにより構成した熱電モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱エネルギーと電気エネルギーとの間の変換を行う熱電素子及びその製造方法に関する。さらに、本発明は、そのような製造方法により製造した熱電素子を用いた熱電モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術】熱電現象とは、ゼーベック現象、ペルチェ現象、トムソン現象の総称であり、この現象を利用した素子を、熱電素子、熱電対、電子冷却素子等と言う。熱電現象は、元来、異種の金属間で発見された現象であるが、近年、半導体の熱電材料が得られるようになり、金属材料では見られなかった変換効率が得られるようになった。熱電半導体材料を利用した素子は、構造が簡単で取り扱いが容易であり、安定な特性を維持できることから、広範囲にわたる利用が注目されている。特に、局所冷却や室温付近の精密な温度制御が可能であることから、オプトエレクトロニクスや半導体レーザ等の温度調節、また、小型冷蔵庫等への適用に向けて、広く研究開

発が進められている。

【0003】ここで、熱電素子の性能は、性能指数Zにより比抵抗（抵抗率） ρ 、熱伝導率 κ 、ゼーベック係数 α を用いて、次のように表される。

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

なお、ゼーベック係数は、P型半導体材料においては正の値をとり、N型半導体材料においては負の値をとる。熱電素子としては、性能指数Zの大きいものが望まれる。

【0004】熱電素子の性能指数を高めるために、様々な方法が開発されている。例えば、日本国特許公開（特開）昭63-138789号公報、特開平8-186299号公報、特開平10-56210号公報には、熱電素子（熱電材料、熱電変換素子、熱電半導体焼結素子）の成形方法として、塑性変形加工の一種である押し出し成形加工を用いることにより、性能指数を高めることが掲載されている。また、特開平4-293276号公報には、熱電素子の製造に球状粉末熱電材料を用いることが掲載されている。

【0005】一方、熱電素子の性能指数は、使用する際の温度により変化することが知られている。即ち、ある特定の温度で性能指数が最大となり、その温度から離れるに従い低くなるという特性がある。従って、使用する温度条件の下で熱電素子の性能指数が最大となるようにすれば、より効率を高めることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来、性能指数が最大となる温度（以下、ピーク温度という）を変化させるには、熱電素子の原材料の組成を大幅に変更していた。しかしながら、使用温度に適合する組成を探索するためには多大な時間を要するため、原材料の組成を変化させることは容易ではなかった。

【0007】そこで、上記の点に鑑み、本発明は、熱電素子の原材料の組成を変えずに、製造条件のみを変更することにより、熱電素子の性能指数のピーク温度を変化させる熱電素子の製造方法を提供することを目的とする。さらに、そのような製造方法により製造した熱電素子を用いた熱電モジュールを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため、本発明に係る熱電素子の製造方法は、キャリア濃度を調整する物質を所定の割合で含む原材料を混合し、加熱溶融する工程（a）と、加熱溶融した原材料を凝固させ、インゴットを作製する工程（b）と、該インゴットを粉砕した後に、又は該インゴットを溶融した溶湯を飛散又は噴霧することにより微少球状化した後に、整粒して粉末を作製する工程（c）と、該粉末を加圧又は加圧焼結して、圧粉体又は焼結体を作製する工程（d）と、該圧粉体又は焼結体を、結晶粒が性能指数の優れた結晶

方位に配向するように350℃～550℃の熱間で塑性変形加工する工程(e)とを具備する。ここで、工程(a)におけるキャリア濃度を調整する物質の割合と、工程(e)における加工温度との内の少なくとも一方を変化させることにより、温度特性の異なる複数の熱電素子を製造することができる。また、塑性変形加工した熱電材料の歪を取るために、300℃～400℃で24時間以下の熱処理をする工程(f)をさらに具備するか否かにより、温度特性の異なる複数の熱電素子を製造することができる。

【0009】また、本発明に係る熱電モジュールは、上記製造方法により製造した第1群の熱電素子と、上記製造方法により製造し、上記第1群の熱電素子とは異なる温度特性を有する第2群の熱電素子とを絶縁基板を介して積層することにより構成される。

【0010】本発明によれば、原材料の組成を変更することなく製造方法の条件を変えることにより、熱電素子の性能指数のピーク温度を変えることができる。従って、性能指数のピーク温度の異なる熱電素子を段により使い分けることにより、従来よりも性能の良い多段モジュールを実現することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明の実施の形態について説明する。なお、同一の構成要素には同一の参照番号を付して、説明を省略する。図1は、本発明の第1の実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。本実施形態は、熱間塑性加工における加工温度を変えることにより性能指数がピークとなる温度を変化させることを特徴とする。

【0012】まず、所定の組成を有する原材料を秤量して容器内に封入する(ステップS101)。本実施形態においては、P型素子(P型半導体)の原材料として、アンチモン(Sb)やビスマス(Bi)、テルル(Te)を用いて、化学量論比が $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ となるように秤量した。

【0013】次に、ステップS102において、原材料を溶融して混合した後、ステップS103において、溶融した原材料を凝固させて溶製材料を作製する。次に、ステップS104において、上記溶製材料を粉末化する(ステップS104)。例えば、インゴットを溶融して、原材料の液滴を回転するディスク上に滴下して飛散させるか、又は原材料の液滴を噴霧することにより球状の粉末を作製することができる。さらに、上記粉末を100メッシュ及び400メッシュの篩にかけ、粒径が $38\mu\text{m}\sim150\mu\text{m}$ となるように整粒する(ステップS105)。

【0014】次に、整粒した粉末を焼結型に封入し、ホットプレス装置にて焼結温度500℃、加圧力750 kg/cm^2 の下で粉末焼結する(ステップS106)。さらに、焼結体を350℃～550℃の熱間で塑性変形

加工を行う。本実施形態においては、一部の焼結体については温度400℃の下で、別の焼結体については温度500℃の下で、熱間すえこみ鍛造を行う(ステップS107)。

【0015】図2は、本実施形態に係る熱電素子の製造方法により作製した熱電素子の性能指数の温度による変化を示した図である。400℃で熱間すえこみ鍛造を行った試料については、性能指数が最大となる温度(以下、ピーク温度という)がマイナス25℃付近であるのに対して、500℃で熱間すえこみ鍛造を行った試料については、性能指数のピーク温度がプラス10℃付近となっている。このように、同じ組成を有する原材料を用いても、塑性加工を行う時の温度を変えることにより、性能指数のピーク温度を変化させることができる。

【0016】次に、本発明の第2の実施形態に係る熱電素子の製造方法について、図3を参照しながら説明する。図3は、本発明の第2の実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。本実施形態は、塑性変形加工した熱電素子に対してアニール(焼き鈍し)を行うか否かにより、性能指数がピークとなる温度を変化させることを特徴とする。

【0017】まず、所定の組成を有する原材料を秤量して容器内に封入する(ステップS201)。本実施形態においても、P型素子の原材料として、アンチモン(Sb)やビスマス(Bi)及びテルル(Te)を、化学量論比が $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ となるように秤量した。

【0018】次に、ステップS202において、原材料を溶融して混合した後、ステップS203において、溶融した原材料を凝固させて溶製材料を作製する。次に、ステップS204において、上記溶製材料を粉末化する。本実施形態においては、溶製材料をスタンプミルやボールミル等で粉砕した。さらに、ステップS205において、上記粉末を100メッシュ及び400メッシュの篩にかけ、粒径が $38\mu\text{m}\sim150\mu\text{m}$ となるように整粒する。

【0019】次に、整粒した粉末を焼結型に封入し、ホットプレス装置にて焼結温度500℃、加圧力750 kg/cm^2 の下で粉末焼結する(ステップS206)。さらに、焼結体を温度500℃の下で、熱間すえこみ鍛造を行う(ステップS207)。最後に、鍛造した一部の加工品については、温度350℃の下で10時間のアニールを行う(ステップS208)。

【0020】図4は、本実施形態に係る熱電素子の製造方法により作製した熱電素子の性能指数の温度による変化を示した図である。アニールを行わなかった試料は性能指数のピーク温度がプラス10℃付近であるのに対して、アニールを行った試料は性能指数のピーク温度がマイナス20℃付近となっている。このように、同じ組成を有する原材料を用いても、塑性加工の後、熱処理を行うか否かにより、性能指数のピーク温度を変化させるこ

とができる。

【0021】次に、本発明の第3の実施形態に係る熱電素子の製造方法について、図5を参照しながら説明する。図5は、本発明の第3の実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。本実施形態は、キャリア濃度を調整するために添加する不純物の量により、性能指数がピークとなる温度を変化させることを特徴とする。

【0022】まず、所定の組成を有する原材料を秤量して容器内に封入する（ステップS301）。本実施形態においては、N型素子（N型半導体）の原材料として、10 ビスマス（Bi）やテルル（Te）及びセレン（Se）を、化学量論比が $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ となるように秤量し、さらにキャリア濃度を調整するために、望ましくは0.1重量%以内の割合でハロゲン化合物を添加する。本実施形態においては、一部の試料に0.09重量%のハロゲン化合物を添加し、別の試料に0.06重量%のハロゲン化合物を添加した。

【0023】次に、ステップS302において、原材料を溶融して混合した後、ステップS303において、溶融した原材料を凝固させて溶製材料を作製する。次に、20 ステップS304において、上記溶製材料を粉末化する。本実施形態においては、溶製材料をスタンプミルやボールミル等で粉碎した。さらに、上記粉末を150メッシュ及び400メッシュの篩にかけ、粒径が $38\mu\text{m}$ ～ $106\mu\text{m}$ となるように整粒する（ステップS305）。

【0024】次に、真空排気の下で所定容量のガラスアンブル内に所定容量の整粒した粉末を供給し、水素を注入して0.9気圧に封止した後、350℃に加熱した炉内で10時間熱処理を行い、水素還元する（ステップS307）。次に、水素還元した粉末を焼結型に封入し、30 ホットプレス装置にて、アルゴン雰囲気中及び、焼結温度500℃、加圧力 $750\text{kg}/\text{cm}^2$ の下で粉末焼結を行う（ステップS308）。さらに、焼結体を温度450℃の下で、熱間すえこみ鍛造を行う（ステップS309）。

【0025】図6は、本実施形態に係る熱電素子の製造方法により作製した熱電素子の性能指数の温度による変化を示した図である。ハロゲン化合物の添加量が0.06重量%の試料は性能指数のピーク温度がマイナス3℃付近であるのに対して、添加量が0.09重量%の試料は性能指数のピーク温度がプラス20℃付近となっている。このように、同じ組成を有する原材料を用いても、40 添加する不純物の量を変えることにより、性能指数のピーク温度を変化させることができる。

【0026】次に、本発明の一実施形態に係る熱電モジュールについて、図7を参照しながら説明する。図7は本発明の一実施形態に係る熱電モジュールを示す断面図である。図7に示す熱電モジュールは、P型素子（P型

半導体）とN型素子（N型半導体）とを電極2を介して接続することによりPN素子対を形成し、さらに、複数のPN素子対を直列に接続したものを複数のセラミック基板1a～1eと交互に重ねて、4段モジュールを形成したものである。各段を構成するPN素子対の直列回路の一方の端のN型素子には電流導入端子（正極）7a～7dがそれぞれ接続され、他方の端のP型素子には電流導入端子（負極）8a～8dがそれぞれ接続されている。これらの電流導入端子7aと8a、7bと8b、・・・の間にそれぞれ電圧を印加することにより、電流導入端子（正極）7a～7dからPN素子対の直列回路を経て電流導入端子（負極）8a～8dに向けて電流を流すと、各段において、上部のセラミック基板側から吸熱されて、下部のセラミック基板側に放熱される。

【0027】このような多段熱電モジュールにおいては、下段から上段に上がるに従って、熱電素子の温度は低くなる。従って、それぞれの段において最適なピーク温度を持つ熱電素子を用いれば、従来よりも熱変換効率の良い熱電モジュールが実現できるはずである。そこで、本発明に係る熱電モジュールにおいては、下段には、ピーク温度の比較的高いP型及びN型の熱電素子を用い、上段に上がるに従い、ピーク温度の比較的低いP型及びN型の熱電素子を用いて、積層構造としている。

【0028】本発明に係る熱電モジュールを作製して、従来の多段の熱電モジュールと比較する実験を行った。実施例として、本発明の第2の実施形態に係る製造方法により作製したアニールしたP型素子（低温側P型素子3）及びアニールしていないP型素子（高温側P型素子4）と、本発明の第3の実施形態に係る製造方法により作製した不純物0.06重量%を添加したN型素子（低温側N型素子5）及び不純物0.09%を添加したN型素子（高温側N型素子6）とを用いた。図7において、上段から第1段とすると、第1段及び第2段には、低温側P型素子3及び低温側N型素子5を配置し、第3段及び第4段には、高温側P型素子4及び高温側N型素子6を配置した。また、比較例として、原材料組成の等しい溶製材料で作製したP型及びN型の素子を第1段～第4段に用いて、実施例と同様の多段熱電モジュールを作製した。

【0029】上記実施例及び比較例の熱電モジュールを用いて、放熱面が300Kである状態で実験を行ったところ、比較例の熱電モジュールの吸熱面が186Kであったのに対して、実施例の熱電モジュールでは、吸熱面が178Kであった。即ち、両者の間には8Kの温度差がつき、本発明による熱電モジュールの性能が優れていることが証明された。

【0030】また、本発明に係る熱電モジュールには、本発明の第1の実施形態による製造方法により製造した熱電素子を用いることもできる。さらに、本発明の第1～第3の実施形態による製造方法を用い、熱間塑性加工

における加工温度やアニールを行うか否か、又は添加する不純物の量を変化させたりして、複数の異なる温度特性を持つ熱電素子を製造して、それらを組み合わせて本発明に係る熱電モジュールを作製することができる。

【0031】

【発明の効果】以上述べた様に、本発明によれば、原材料の組成を変更することなく、製造方法の条件を変えることにより、熱電素子の性能指数が最大となる時の温度（ピーク温度）を変えることができる。従って、性能指数のピーク温度が異なる熱電素子を段により使い分け

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る熱電素子の製造方法により作製した熱電素子の性能指数の温度による変化を示した図である。

【図3】本発明の第2の実施形態に係る熱電素子の製造

方法を示すフローチャートである。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る熱電素子の製造方法により作製した熱電素子の性能指数の温度による変化を示した図である。

【図5】本発明の第3の実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。

【図6】本発明の第3の実施形態に係る熱電素子の製造方法により作製した熱電素子の性能指数の温度による変化を示した図である。

【図7】本発明の一実施形態に係る熱電モジュールを示す断面図である。

【符号の説明】

1a～1e セラミック基板

2 電極

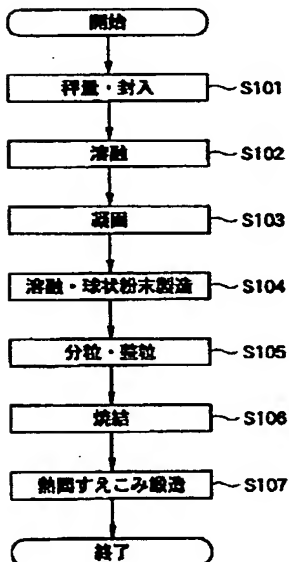
3、4 P型素子（P型半導体）

5、6 N型素子（N型半導体）

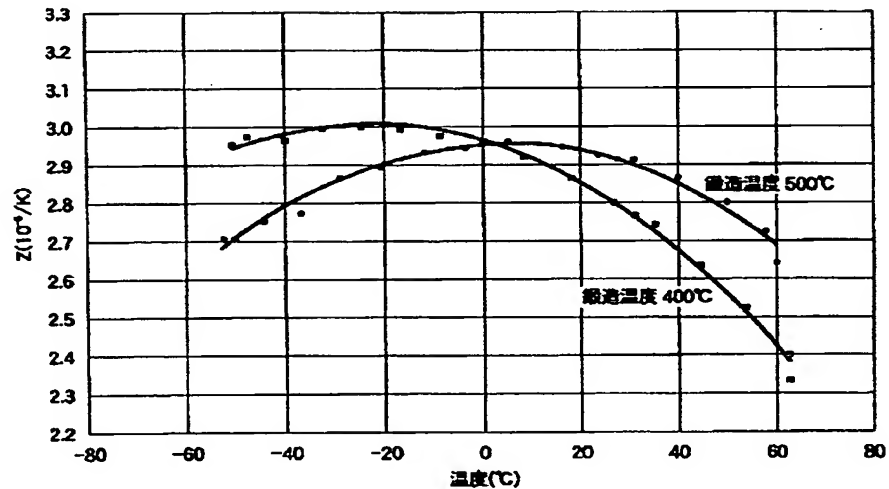
7a～7d 電流導入端子（正極）

8a～8d 電流導入端子（負極）

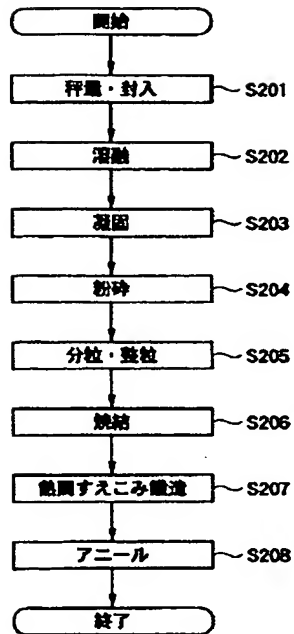
【図1】



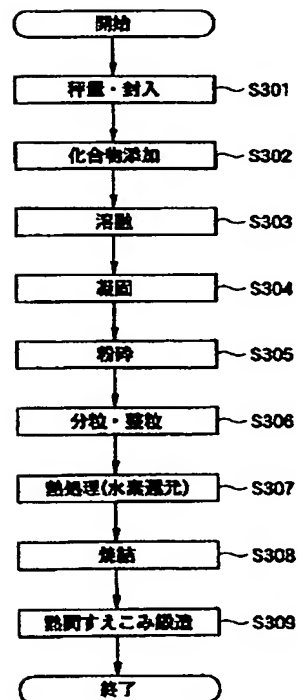
【図2】



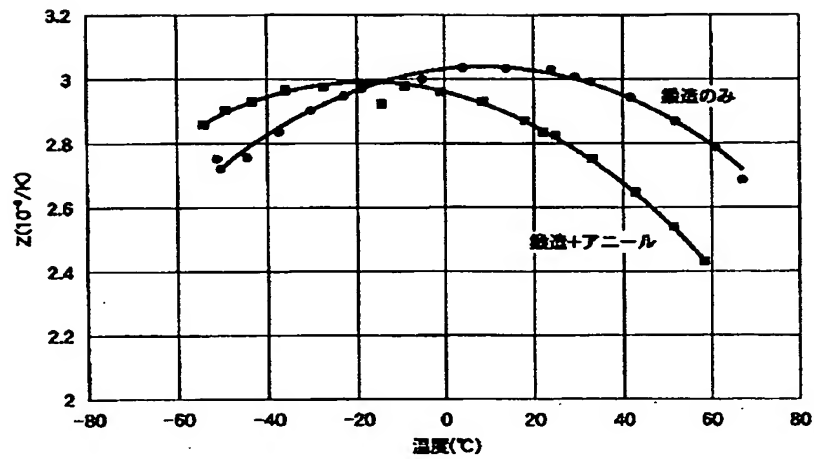
【図3】



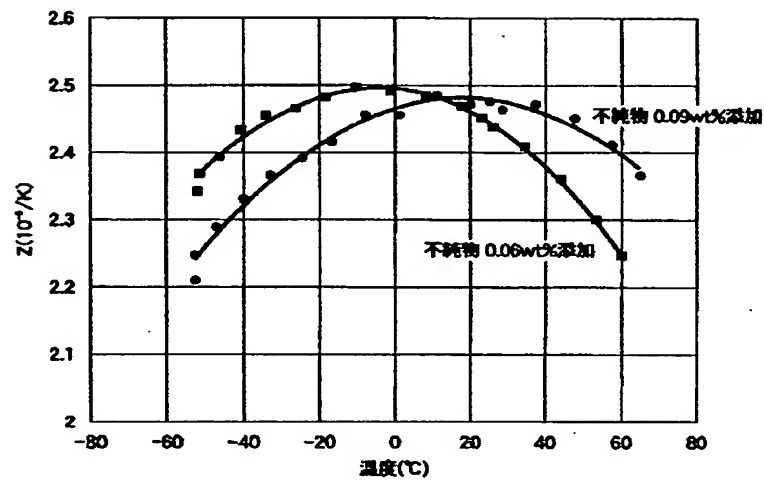
【図5】



【図4】



【図6】



【図7】

